

JP 61-176,637

Answer 1:

Bibliographic Information

Fire-resistant plastic foams. Chiba, Norio. (Sekisui Chemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1986), 9 pp. CODEN: JKXXAF JP 61176637 A2 19860808 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 85-17143 19850130. CAN 105:210181 AN 1986:610181 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 61176637	A2	19860808	JP 1985-17143	19850130
JP 04050936	B4	19920817		

Abstract

Fire-resistant foams for building materials are prep'd. by electron-beam crosslinking of compns. contg. 100 parts 20-100:0-80 (wt. ratio) blend of CO-ethylene-vinyl acetate copolymer (I) and a thermoplastic resin, 70-300 parts hydrated metal oxide, and 10-40 parts halogen-contg. fireproofing agent and a blowing agent, followed by foaming. Thus, a compn. contg. I 70, 39:61 (wt. ratio) EVA 30, Al(OH)₃ 100, decabromodiphenyl ether 25, Sb₂O₃ 3, Zn borate 3, azodicarbonamide 25, and a phenolic antioxidant 1 part was irradiated with 2.3 Mrad electron beam and foamed at 230° to give a 6.21-mm fire-resistant foam with d. 0.0513.

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-176637

⑤ Int.Cl.⁴C 08 J 9/04
3/28

識別記号

CES
CES

庁内整理番号

8517-4F
8115-4F

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 難燃性樹脂発泡体の製造方法

⑰ 特 願 昭60-17143

⑱ 出 願 昭60(1985)1月30日

⑲ 発 明 者 千葉 憲 雄 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田4丁目36番3号

⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

難燃性樹脂発泡体の製造方法

特許請求の範囲

1. 一酸化炭素含有量2～15重量%のエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体または前記三元共重合体に他の樹脂を混合した樹脂分100重量部に対して、水和金属酸化物70～300重量部、ハロゲン系難燃剤10～40重量部および熱分解型化学発泡剤からなる組成物を、電離性放射線にて架橋した後加熱発泡させることを特徴とする難燃性樹脂発泡体の製造方法。
2. エチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体が樹脂分全体に占める割合が20～100重量%である特許請求の範囲第1項記載の難燃性樹脂発泡体の製造方法。
3. 他の樹脂が線状低密度ポリエチレンである特許請求の範囲第1項または第2項記載の難燃性樹脂発泡体の製造方法。

4. 線状低密度ポリエチレンが、メルトインデックス0.2～20g/分、密度0.900～0.930g/cm³である特許請求の範囲第3項記載の難燃性樹脂発泡体の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、難燃性の熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法に関する。

(従来の技術)

樹脂発泡体は断熱性に優れ、建材その他各分野に利用されているが、火災の延焼防止、人命等保護のため不燃材料化に対する要望が強くなり、また法的規制も次第に強化されつつある。

ところで、樹脂成形体を難燃化するのに、樹脂に無機物を多量に添加したり、難燃剤を添加して成形すること等は公知のことである。しかし、樹脂発泡体の場合には、無機物を多量に添加すると発泡性が悪くなり、かつ独立気泡構造のものが得難く、難燃剤のみでは難燃性の十分なものが得られない。

そこで、特開昭56-116727号公報、特開昭59-81345号公報には、樹脂の主成分に酢酸ビニル-エチレン共重合体を使用し、独立気泡の難燃性発泡体を製造することが提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記した従来方法は、酢酸ビニル-エチレン共重合体の酢酸ビニル含有量が20%以上になると、粘着性が増加し発泡体の引き取り等の処理が難しく発泡成形性が難しく、また、高温時に熱分解が生じて遊離酢酸が発生しやすく、樹脂の溶融混練時に樹脂が劣化し発泡体の物性を低下させる欠点がある。

また、酢酸ビニル含有量が20%未満の酢酸ビニル-エチレン共重合体では、結晶性樹脂のため充填される無機物との密着性が十分でなくて物性が低下し、また発泡性能も悪く微細な独立気泡の発泡体を成形することは難しい。

この発明は、上記の酢酸ビニル-エチレン共重合体を用いることの欠点を解消した難燃性樹

脂発泡体の製造方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、一酸化炭素含有量2~15重量%のエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体単独を樹脂分として用いるか、または前記三元共重合体に他の樹脂を混合した樹脂分を用いることにより、前記酢酸ビニル-エチレン共重合体を樹脂主成分とするものの問題点を解消するものである。

即ち、この発明は、一酸化炭素含有量2~15重量%のエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体または前記三元共重合体に他の樹脂を混合した樹脂分100重量部に対して、水和金属酸化物70~300重量部、ハロゲン系難燃剤10~40重量部および熱分解型化学発泡剤からなる組成物を、電離性放射線にて架橋した後加熱発泡させることを特徴とする難燃性樹脂発泡体の製造方法である。

この発明における樹脂分は、一酸化炭素含有

量が2~15%のエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体または前記三元共重合体に他の樹脂を混合したものである。

この三元共重合体は190℃におけるメルティンデックス(以下、MIという)が0.1~40g/10分の範囲のものであって、その密度は0.96~1.2g/cm³の範囲のものが好適に使用される。

この三元共重合体に他の熱可塑性樹脂をブレンドすることも可能であり、結晶性の熱可塑性樹脂をブレンドすると、柔軟性、粘着性を改良できる利点がある。

そして、特に、断熱折板用として折板に貼着して用いる場合、難燃性樹脂発泡体と鉄板を機械で貼合せることを考慮すると低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンをブレンドするときその効果が著しい。

そのなかでも特に線状低密度ポリエチレンが好ましく、そのMIは0.2~20g/10分、密度0.900~0.930g/cm³のものが好適であ

る。

この発明で使用する水和金属酸化物は、加熱により脱水して難燃化作用を示すものであり、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハートクレ-、タルク、マイカ、カオリンクレ-、アスベスト、含水ケイ酸カルシウム、アタパルジャイト等が単独もしくは2種以上が併用される。なお、水酸化アルミニウムが加熱脱水する温度は、樹脂成分のエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体の引火温度より低く、これを混合するとき優れた難燃性を呈することになり水酸化アルミニウムが好適に使用される。

これらの水和金属酸化物は通常微粉末状態で用いられ、その平均径は発泡倍率の点から、0.01~20μm好ましくは0.05~10μmのものが用いられる。そして、その添加量は、樹脂分100重量部に対し、70~300重量部である。70重量部未満では発煙性と燃焼熱を低く

することができず、また300重量部を超えると十分な倍率の発泡体とならないからである。

この発明方法で用いられるハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン化芳香族系、ハロゲン化脂肪族・芳香族系、ハロゲン化脂環系等のハロゲン系難燃剤であり、例えば、デカブロムジフェニールエーテル、ヘキサブロムベンゼン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアラレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン等が用いられ、特にデカブロムジフェニールエーテルが効果的に優れている。

これらのハロゲン系難燃剤の添加量は、樹脂分100重量部に対して10~40重量部であり、10重量部未満では十分な難燃性を発揮しないし、40重量部を超えるとコスト的に不経済である。また、難燃剤に難燃助剤として、三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛、赤リン等を併用してもよい。また、発泡剤としては、熱分解型化学発泡剤、例えばアゾカルボンアミド、重

炭酸ソーダ、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p,p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジンが用いられる。発泡剤の添加量は求める発泡体の密度により相違するが、通常10~50部である。得られる発泡体の密度は通常0.1~0.02g/cm³程度である。

この発明方法においては、樹脂を架橋する手段として電離性放射線を照射する。

電離性放射線としては、電子線、 γ 線、X線、中性子線等があるが電子線が最も好ましく用いられ、照射線量は1~5Mradの範囲が普通である。

その他、必要に応じて各種の添加剤例えば、酸化防止剤、着色剤、カーボンブラック、滑剤等の加工助剤、無機物の表面処理剤を使用することができる。

この発明方法においては、前述の如き樹脂、水和金属酸化物、ハロゲン系難燃剤、発泡剤およびその他の添加剤例えば、難燃助剤等からなる配合物をバンバリーミキサー、ニーダーもしくは

は2本ロールミル等により混合してペレット化するかまたは、ペレット化せずに押出機により押出して発泡性シートを成形する。

この発泡性シートに電子線を照射して架橋させた後、これを空気恒温槽、熱風炉、溶融塩浴等の加熱装置に導いて加熱して発泡させる。

(作用及び効果)

この発明方法においては、樹脂分に一酸化炭素含有量2~15重量%のエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体を用いることを特徴とし、上記三元共重合体は従来のエチレン-酢酸ビニル共重合体に比し、遊離酢酸の発生温度が20℃以上高いので、加熱混合時に遊離酢酸の発生が少ない。従って成形時に樹脂の劣化がなく水和金属酸化物他の添加物を大量に添加しても強度低下が殆ど見られない。かつ、粘着性が低いので、発泡性シートの取扱い等が容易であって成形性に優れる。

また、上記三元共重合体はアミン化合物の存在下に網目構造を形成するので、アゾカルボ

ンアミドのような熱分解型発泡剤を用いることにより、発泡剤の熱分解時にも架橋が進行し好都合である。

この発明方法によって得られる発泡体は、可燃性の熱可塑性樹脂の発泡体でありながら、前記した三元共重合体に水和金属酸化物およびハロゲン系難燃剤との併用添加することによって高度な難燃性と低発煙性を呈する。即ち、カー鉄板、亜鉛鉄板等の折板に、この発明方法によって得られた発泡体を接着した断熱折板について、JIS A 1321-1975「建築物の内装材料及び工法の難燃性試験方法」第3項の表面試験に準じて燃焼試験を行った結果、燃焼時に発生する発煙量を示す発煙係数CAと、燃焼により発生する燃焼熱量を示す時間温度面積t $\Delta\theta$ とが、CAが30以下でかつt $\Delta\theta$ =0となり、かつ他の要件も満足して「難燃1級」(建設省告示では「不燃材料」に相当)に規定されるものとなる。以下に述べる実施例においてその効果が実証されている。

(実施例)

(実施例1～4、比較例1)

一酸化炭素の含有量3重量%で、密度1.00 g/cm³、M120 g/分のエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体(デュボン社製; エルパロイ944)100重量部、水酸化アルミニウム微粉末(昭和金属製ハイジライトH-42M)50～200重量部、発泡剤アゾカルボンアミド23重量部、難燃助剤三酸化アンチモン3重量部、防煙剤ホウ酸亜鉛3重量部、さらにフェノール系抗酸化剤1重量部からなる組成物を、100～110℃に温度調節されたミキシングロールで混練し、120℃で1.5 mm厚みのシートにプレス成形した。

このシートを電子線加速機を用いて、吸収線量が2.3 Mradに相当する線量を照射した。次いでこのシートを230℃に温度調節された熱風乾燥機に投入し発泡させた。

こうして得られた発泡シートの性状と難燃性試験結果を表1に示すとおりであった。

なお、難燃性試験は、発泡シート試片を22 cm×22 cmのサイズに切断し、同サイズの厚さ0.8 mmの亜鉛鉄板に加熱貼合せ、JIS A-1321-1975に規定する方法により表面試験を行った。

(以下余白)

表1

No		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	比較 例 1
水酸化アルミニウム		70	100	150	200	70
発泡体密度 g / cm ³		.045	.052	.061	.077	.038
発泡体厚さ mm		5.05	4.16	4.31	3.82	5.37
難燃性試験	残炎	なし	なし	なし	なし	なし
	tdθ	0	0	0	0	0
	CA	29	24	19	17	38

(実施例5～15、比較例2～3)

実施例1～4と同じエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素三元共重合体100重量部、水酸化アルミニウム微粉末(昭和軽金属社製ハイジライトH-42M)または水酸化マグネシウム微粉末(協和化学工業社製キスマ5B)100重量部、発泡剤アゾカルボンアミド25重量部、難燃剤ジデカブロモジフェニルエーテル、難燃助剤三酸化アンチモンおよび防煙剤ホウ酸亜鉛を表2に示す割合で配合し、実施例1～4と同様に発泡シートを作成した。

こうして得られた発泡シートの性状と難燃性試験結果を表3に示すとおりであった。

(以下余白)

表 2

	水酸 化アルミ ニウム	水酸 化マグネ シウム	難燃 剤 重量 部	難燃 助剤 重量 部	防煙 剤 重量 部
実施例 5	100	—	20	3	0
実施例 6	100	—	20	5	0
実施例 7	100	—	20	5	3
実施例 8	100	—	20	10	5
実施例 9	100	—	10	3	3
実施例 10	100	—	30	3	3

表 2 (続き)

	水酸 化アルミ ニウム	水酸 化マグネ シウム	難燃 剤 重量 部	難燃 助剤 重量 部	防煙 剤 重量 部
実施例 11	100	—	20	0	3
実施例 12	—	100	20	3	3
実施例 13	—	100	20	3	0
実施例 14	—	100	20	5	5
実施例 15	—	100	10	3	5
比較例 2	100	—	20	10	0
比較例 3	100	—	5	3	3

第 3 表

	発泡体性状		難燃性試験		
	密度 g/cm ³	厚さ mm	残炎	tdθ	CA
実施例 5	.051	4.51	なし	0	27
実施例 6	.054	4.31	なし	0	29
実施例 7	.055	4.25	なし	0	27
実施例 8	.063	3.79	なし	0	25
実施例 9	.051	4.54	なし	0	23
実施例 10	.069	3.98	なし	0	25

第 3 表 (続き)

	発泡体性状		難燃性試験		
	密度 g/cm ³	厚さ mm	残炎	tdθ	CA
実施例 11	.050	4.27	なし	0	28
実施例 12	.064	3.87	なし	0	25
実施例 13	.050	4.23	なし	0	29
実施例 14	.073	3.88	なし	0	28
実施例 15	.049	4.15	なし	0	26
比較例 2	.058	4.47	なし	0	48
比較例 3	.049	4.48	なし	5.5	24

(実施例16～28、比較例4～12)

表4に示す樹脂組成100重量部に対し、水酸化アルミニウム微粉末(昭和軽金属社製ハイジライトH-42M)100重量部、難燃剤デカブロモジフェニルエーテル25重量部、難燃助剤三酸化アンチモン3重量部、防煙剤ホウ酸亜鉛3重量部、発泡剤アゾカルボンアミド25重量部、更にフェノール系抗酸化剤1重量部を実施例1～4と同様にして発泡シートを作成した。この発泡シートについて実施例1～4と同様にその性状および難燃性試験を行った。

また、発泡前の発泡性シートの粘着性試験をおこなった。粘着性試験は、発泡性シート25cm²当たり1kgの荷重を同一発泡性シートの二枚重ね上に10分間乗せた後、荷重を取り除きは性シートを手で剥離した。その時の剥離抵抗を官能で3段階に評価した。試験環境条件は23℃、65%RHとした。

更に、表4に示す配合のうち、実施例16、18、19、21～29および比較例6の配合

を夫々バンパリーミキサーにて混練した後ベレット化し、65mm単軸押出機で厚さ2.5mm、幅400mmのシートを押出し、電子線加速機で架橋させた。次いでこの発泡性シートを縦型発泡機に投入し長尺の発泡シートを得た。

この発泡シートを厚さ約4mmにスライスし、片面のみ表皮を有する発泡シートを得た。

この試料を厚さ0.8mmの亜鉛鉄板に加熱貼着した。次いでこの複合体を1山～3山の折板折り曲げ機により折り曲げて折板に加工した。その時の発泡シートの破損状態を観察した。

これらの試験結果を表5、表6に示したとおりであった。なお、表4中のエバスレン450Pは、酢酸ビニル61重量%、MI30～50のエチレン-酢酸ビニル共重合体(大日本インキ会社製)、表4中のLDPE又はL-LDPEの*を付したものは、MI8、密度0.920のL-LDPEであり、無印のものは、MI4、密度0.924のLDPEを示している。

更に、エバスレンの欄中*、**印は三井ポリケミカル社のエバフレックス40X、45X、

*3 はエチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹼化物(デュミランC-1570武田薬品工業社製)、*4 はエチレン- α -オレフィン共重合体(タフマー880P三井石油化学製)を示している。

表4

	樹脂組成(重量部)		
	エルパロイ 944	エバス レン	LDPE又は L-LDPE
実施例16	70	30	
実施例17	50	50	
実施例18	50	30	20
実施例19	40	30	30

表4 (続き)

	樹脂組成(重量部)		
	エルパロイ 944	エバス レン	LDPE又は L-LDPE
実施例20	70		30
実施例21	70		30*
実施例22	30	30	40
実施例23	30	30	40*
実施例24	40	40	20
実施例25	40	40	20*
実施例26	50	40	10

表 4 (続き)

	樹脂組成(重量部)		
	エルパロイ 944	エバス レン	LDPE又は L-LDPE
実施例27	50	40	10*
実施例28	60	30	10
実施例29	60	30	10*
比較例4		100*	
比較例5		100**	
比較例6		100	
比較例7		100*3	
比較例8		100*4	

第5表

	発泡体性状		難燃性試験		
	密度 g/cm ³	厚さ mm	残炎	tdθ	CA
実施例16	.0513	6.21	なし	0	17.4
実施例17	.0469	6.49	なし	0	24.6
実施例18	.0505	6.43	なし	0	19.8
実施例19	.0491	5.98	なし	0	20.2
実施例20	.0625	4.73	なし	0	25.5
実施例21	.0598	5.31	なし	0	22.5
実施例22	.0555	6.15	なし	0	27.6

表 4 (続き)

	樹脂組成(重量部)		
	エルパロイ 944	エバス レン	LDPE又は L-LDPE
比較例9			100
比較例10			100*
比較例11	50		50
比較例12	50		50*

(以下余白)

第5表 (続き)

	発泡体性状		難燃性試験		
	密度 g/cm ³	厚さ mm	残炎	tdθ	CA
実施例23	.0515	6.31	なし	0	16.1
実施例24	.0481	6.51	なし	0	13.4
実施例25	.0451	6.22	なし	0	17.2
実施例26	.0476	6.44	なし	0	9.8
実施例27	.0431	6.53	なし	0	13.1
実施例28	.0429	6.45	なし	0	15.4
実施例29	.0418	6.66	なし	0	4.3

第5表 (続き)

	発泡体性状		難燃性試験		
	密度	厚さ	残炎	tdθ	CA
比較例4	.0546	6.04	なし	0	19.9
比較例5	.0559	6.00	なし	0	28.8
比較例6	.0401	6.81	なし	0	5.9
比較例7	.0901	3.41	なし	121.5	43.1
比較例8	.112	3.17	なし	109.4	70.5
比較例9	.0667	4.33	なし	63.2	36.0
比較例10	.0537	6.23	なし	9.3	32.1
比較例11	.0714	4.46	なし	78.1	49.5
比較例12	.0688	5.08	なし	27.7	27.9

表6

	粘着性	折板成形性		
		1山	2山	3山
実施例16	A	×	○	○
実施例18	A	×	○	○
実施例19	A	×	○	○
実施例21	A	○	○	○
実施例22	A	○	○	○
実施例23	A	×	○	○
実施例24	A	×	○	○
実施例25	A	○	○	○
実施例26	B	×	○	○

表 6 (続き)

	粘着性	折板成形性		
		1 山	2 山	3 山
実施例 27	B	○	○	○
実施例 28	A	×	○	○
実施例 29	A	○	○	○
比較例 6	C	×	×	×

注 1) 粘着性 A ; 粘着性なし、B ; 若干粘着性あるも容易に剥がれる、C ; 粘着性大であって引剥がすと表面がむしりとられる。

注 2) 折板成形性

○ ; 良好 × ; 発泡体に割れ発生

注 3) 表示がないものの粘着性は次のとおり。

A のもの ; 実施例 20、比較例 9 ~ 12

B “ ; 実施例 17、比較例 7、8

C “ ; 比較例 4、5

RECEIVED
DEC 17 2002
OIPB/JCW/S